



PCT/EP04/52272

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

REC'D 17 JAN 2005

WIPO

PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75600 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

ENVOYEE LE: 25/03/04

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260399

REMISE DES PIÈCES DATE 25 MARS 2004 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 0403108 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 25 MARS 2004 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert Ier F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S 2004/13			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	N°
			Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition polymérique			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme)	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33	
	Code postal et ville	1050	Bruxelles
Pays		Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 25 MARS 2004 INPI PARIS F 0403108		08 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			S 2004/13		
6 MANDATAIRE					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société					
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse		Rue			
		Code postal et ville			
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>					
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>					
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme) <i>Yvanville Manges</i>			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		

Composition polymérique

La présente invention concerne une composition polymérique, un procédé de préparation d'une telle composition polymérique, son utilisation pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane et pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches et d'objets
5 moulés, un procédé pour le revêtement de telles surfaces au moyen de ladite composition polymérique et les articles ou parties d'articles obtenus.

Dans le domaine très vaste des matières plastiques, il est d'usage d'ajouter aux polymères des additifs destinés à leur conférer des propriétés d'usage améliorées tels des additifs améliorant la résistance au feu ou ceux
10 améliorant la résistance aux rayons ultra-violets, des plastifiants, des colorants, des agents anti-statiques, des agents anti-buée ou des promoteurs d'adhésion. Dans certains cas, l'amélioration de propriété souhaitée se situe dans la masse du polymère. Dans ce cas, l'ajout d'un additif réparti dans la masse permet d'avoir une bonne efficacité.

15 Pour d'autres propriétés, les phénomènes mis en jeu sont avant tout des phénomènes de surface (vers l'air) ou d'interface (vers le support du revêtement). Dans ces cas, la répartition massique de l'additif dans la composition qu'il forme avec le polymère présente un inconvénient majeur dans la mesure où il n'est pas présent à l'endroit où il serait utile ; ce qui oblige à le
20 mettre en quantité plus importante que nécessaire afin qu'une quantité suffisante soit présente à la surface ou à l'interface. Ce surdosage engendre un surcoût mais peut également avoir une influence négative sur d'autres propriétés du matériau comme les propriétés barrière et les propriétés mécaniques. Dans certains cas, des additifs incompatibles peuvent être utilisés de manière à obtenir leur
25 migration vers la surface ou vers l'interface. Dans ce cas, les additifs sont de faible masse moléculaire et sont rapidement lessivés de la surface à laquelle ils ont migré, conduisant ainsi à une perte d'efficacité. C'est par exemple le cas des agents anti-buée qui peuvent être lessivés de la surface d'un film par la vapeur d'eau.

30 Une amélioration majeure dans le domaine serait donc de disposer de compositions de polymères comprenant des additifs capables de migrer préférentiellement là où ils sont utiles (surface polymère/air, interface

polymère/métal, interface polymère 1/polymère 2....). Outre cette migration sélective, l'additif devrait présenter une compatibilité suffisante avec le polymère pour éviter un lessivage facile.

De plus, dans le domaine des revêtements pour surfaces métalliques, trois
5 couches sont en général appliquées : la première servant à l'adhésion, la seconde apportant les propriétés du revêtement et enfin la couche de finition apportant les propriétés de surface. La mise en œuvre en une seule couche, d'une composition comprenant des additifs qui migreraient là où ils sont nécessaires, serait également une très grande avancée technologique.

10 La présente invention a pour objet une telle composition polymérique.

A cet effet, l'invention concerne une composition polymérique comprenant

- 1) un polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé (M1), et
- 15 2) au moins un cooligomère (O1) organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures comprenant au moins :
 - a) une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique identique à celle dérivée du monomère (M1) à la base du polymère (P1), et
 - 20 b) une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :
 - C_aH_{2a+1} avec a compris entre 6 et 30,
 - 25 — $(CH_2)_b-C_eF_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,
 - $(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$ avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
 - $COOH$,
 - SO_3H , et
 - 30 — les groupements phosphonates $-PO(OH)(OR1)$ avec R1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Par polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé (M1), on entend désigner, aux fins de la
35 présente invention, les polymères qui sont obtenus par polymérisation par addition. Le polymère (P1) contient avantageusement au moins 50%, de

préférence au moins 70% en poids d'unités monomériques dérivées du monomère éthyléniquement insaturé (M1).

A titre d'exemples de tels polymères (P1), on peut citer les polymères halogénés, les polymères de l'acide acrylique ou de ses esters, les polymères de l'acide méthacrylique ou de ses esters, les polymères de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile, les polymères de l'acrylamide, de la méthacrylamide ou de leurs dérivés, les polymères de l'acétate de vinyle, les polymères de l'acide itaconique, de l'acide maléique ou de l'anhydride maléique, les polymères de l'éthylène, du propylène, du butadiène, de l'isoprène ou du styrène et de ses dérivés.

Dé préférence, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère halogéné. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de préférence un monomère halogéné.

Par polymères halogénés, on entend désigner aussi bien les homopolymères de monomères halogénés que les copolymères que forment les monomères halogénés entre eux ou avec des monomères non halogénés. En d'autres termes, le polymère halogéné comprend avantageusement au moins 50%, de préférence au moins 70% en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère halogéné.

Par monomère halogéné, on entend désigner tout monomère éthyléniquement insaturé qui comprend au moins un atome d'halogène. A titre d'exemples de monomères halogénés, on peut citer les monomères bromés comme le bromure de vinyle, les monomères fluorés comme le fluorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le chlorotrifluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, le fluorure d'allyle, et le 3,3,3-trifluoropropène et les monomères chlorés.

De manière particulièrement préférée, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère chloré. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de manière particulièrement préférée un monomère chloré.

Par polymère chloré, on entend désigner aussi bien les homopolymères de monomères chlorés que les copolymères que forment les monomères chlorés entre eux ou avec des monomères non chlorés. Ces copolymères peuvent être notamment des copolymères statistiques, des copolymères à gradient, des copolymères à blocs ou des copolymères greffés. Le polymère chloré comprend

avantageusement au moins 50%, de préférence au moins 70% en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère chloré.

Par monomère chloré, on entend désigner tout monomère éthyléniquement insaturés qui comprend au moins un atome de chlore. A titre d'exemples de monomères chlorés, on peut citer les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1, les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2, le trichloroéthylène, le 1,1,3-trichloropropène et le tétrachloroéthylène.

Par monomère non chloré, on entend désigner par exemple les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques ou méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène et dérivés, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Une première famille préférée de monomères chlorés est constituée par les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1. A titre d'exemples de monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1, on peut citer le chlorure d'allyle, le chlorure de crotyle et, avec une mention toute particulière, le chlorure de vinyle.

Une seconde famille préférée de monomères chlorés est constituée par les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2. A titre d'exemples de monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2, on peut citer le 1,1-dichloropropène, le 1,3-dichloropropène, le 2,3-dichloropropène et, avec une mention toute particulière, le chlorure de vinylidène.

De manière tout particulièrement préférée, le polymère (P1) de la composition selon l'invention est un polymère du chlorure de vinylidène. Le monomère éthyléniquement insaturé (M1) est donc dans ce cas de manière tout particulièrement préférée le chlorure de vinylidène.

Parmi les polymères du chlorure de vinylidène, les copolymères du chlorure de vinylidène sont préférés. Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est donc avantageusement présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50% en poids.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters

5 vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Des copolymères du chlorure de vinylidène particulièrement préférés sont ceux contenant à titre de monomères copolymérisables, le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique et les monomères (méth)acryliques répondant à la formule générale :



dans laquelle R_2 est choisi parmi l'hydrogène, le radical méthyle et le radical $-\text{COOH}$ et R_3 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$, le radical $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et le radical $-\text{CO}-\text{R}_4$ dans lequel R_4 est choisi parmi le radical $-\text{OH}$, les radicaux $-\text{O}-\text{R}_5$ avec R_5 choisi parmi les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux $-\text{OH}$ et les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et enfin R_4 est aussi choisi parmi les radicaux $-\text{NR}_6\text{R}_7$ dans lesquels R_6 et R_7 , égaux ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles contenant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux -
20 OH .

Des copolymères du chlorure de vinylidène tout particulièrement préférés sont ceux contenant à titre de monomères copolymérisables, le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique et les monomères (méth)acryliques que sont l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acrylamide et la N-méthylolacrylamide.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95% en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 3 à 50% en poids, de préférence de 3 à 40% en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30% en poids.

35 En général, la quantité d'anhydride maléique et/ou du ou des monomère(s) (méth)acrylique(s) dans les copolymères du chlorure de

vinylidène varie de 1 à 50% en poids, de préférence de 2 à 40% en poids, de manière particulièrement préférée de 2 à 30% en poids.

Le polymère (P1) intervenant dans la composition selon l'invention peut être préparé par tout procédé de polymérisation par addition connu. Il est de
5 préférence préparé par un procédé de polymérisation radicalaire que ce soit en masse, en solution dans un solvant ou en dispersion aqueuse. Lorsque le polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène, il est de manière particulièrement préférée, préparé par un procédé de polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse et de manière tout particulièrement préférée, par un
10 procédé de polymérisation radicalaire en suspension aqueuse ou par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse.

Par polymérisation en dispersion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la polymérisation radicalaire en suspension aqueuse aussi bien que la polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse et la
15 polymérisation en microsuspension aqueuse.

Par polymérisation radicalaire en suspension aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents dispersants et d'initiateurs radicalaires oléosolubles.

20 Par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants et d'initiateurs radicalaires hydrosolubles.

Par polymérisation en microsuspension aqueuse, encore appelée en
25 dispersion aqueuse homogénéisée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire dans lequel on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

30 Par au moins un cooligomère (O1), on entend désigner que la composition polymérique selon l'invention peut contenir un ou plusieurs cooligomère(s) (O1). De préférence, elle en comprend un seul.

Par cooligomère (O1), on entend désigner aux fins de la présente invention, un copolymère de faible masse moléculaire. La masse moléculaire moyenne en
35 nombre, tel que par exemple déterminée par chromatographie par exclusion stérique ou par analyse élémentaire, du cooligomère (O1) intervenant dans la

composition selon l'invention est avantageusement supérieure ou égale à 100, de manière préférée supérieure ou égale à 500. La masse moléculaire moyenne en nombre du cooligomère (O1) est avantageusement inférieure ou égale à 30000, de manière préférée inférieure ou égale à 25000 et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 20000.

5 Le cooligomère (O1) se caractérise également avantageusement par un indice de polydispersité (rapport de la masse moléculaire en poids à la masse moléculaire en nombre) tel que déterminé par chromatographie par exclusion stérique, supérieur ou égal à 1. Le cooligomère (O1) se caractérise
10 avantageusement par un indice de polydispersité inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2,5, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 2.

15 Le cooligomère (O1) est avantageusement organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures.

Par cooligomère organisé dans une structure à blocs, on entend désigner un cooligomère dans lequel on observe un enchaînement de séquences plus ou moins longues formées du même ou des mêmes monomères. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



20 Copolymère à bloc

Par cooligomère organisé dans une structure à gradient, on entend désigner un cooligomère composé d'au moins deux monomères dans lequel la proportion relative d'un monomère par rapport à (aux) l'autre (autres) croît ou décroît tout au long de la chaîne. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une
25 représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère à gradient

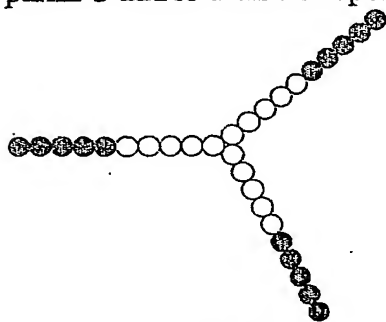
Par cooligomère organisé dans une structure statistique, on entend désigner un cooligomère dans lequel la répartition des monomères tout au long de la chaîne est aléatoire et dont la proportion est statistiquement la même tout au long de la chaîne. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi
30 d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère statistique

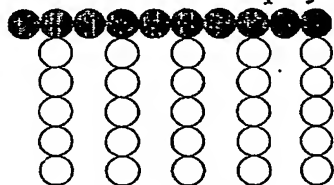
Par cooligomère organisé dans une structure en étoile, on entend désigner un cooligomère dans lequel des séquences plus ou moins longues du même ou

des mêmes monomères sont attachées à des séquences plus ou moins longues disposées en étoile du même ou des mêmes monomères différents du ou des premiers cités. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère étoile

- 5 Par cooligomère organisé dans une structure à peigne, on entend désigner un cooligomère dans lequel des séquences plus ou moins longues formées du même ou des mêmes monomères sont attachées comme les dents d'un peigne à une séquence plus ou moins longues du même ou des mêmes monomères différents du ou des premiers cités. Au sens de la présente invention, les copolymères organisés dans une structure à peigne ne sont pas de copolymères greffés. A titre illustratif, le schéma suivant illustre une représentation parmi d'autres d'un tel copolymère.



Copolymère peigne

- 15 De préférence, le cooligomère (O1) est organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique ou toute combinaison de ces structures. De manière particulièrement préférée, le cooligomère (O1) est organisé dans une structure à blocs, à gradient ou toute combinaison de ces structures.

- 20 Dans le cooligomère (O1), la partie (A) comprend avantageusement au moins une unité monomérique identique à celle dérivée du monomère éthyléniquement insaturé (M1) à la base du polymère (P1) tel que défini précédemment, de préférence identique à celle dérivée d'un monomère halogéné tel que défini précédemment, de manière particulièrement préférée, identique à celle dérivée d'un monomère chloré tel que défini précédemment, de manière
25 tout particulièrement préférée, identique à celle du chlorure de vinylidène.

La partie (A) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée du monomère (M1). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M1) de la partie A représentent au moins 10% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 25% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M1) de la partie A représentent au plus 90% en poids, de préférence au plus 85% en poids et de manière particulièrement préférée au plus 80% en poids du cooligomère (O1).

La partie (A) du cooligomère (O1) peut comprendre au moins une unité monomérique dérivée d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) tel que défini précédemment, soit un monomère non halogéné si (M1) est de préférence un monomère halogéné, un monomère non chloré si (M1) est de manière particulièrement préférée un monomère chloré ou un monomère copolymérisable avec le chlorure de vinylidène si (M1) est de manière tout particulièrement préférée le chlorure de vinylidène.

La partie (A) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1). De préférence, les unités monomériques dérivées d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) de la partie A représentent au moins 2% en poids, de manière particulièrement préférée au moins 5% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (M1) de la partie A représentent au plus 60% en poids, de préférence au plus 55% en poids, de manière particulièrement préférée au plus 50% en poids du cooligomère (O1).

Dans le cooligomère, la partie (B) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

- C_aH_{2a+1} avec a compris entre 6 et 30,
- $(CH_2)_b-C_cF_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,
- $(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$ avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
- $COOH$,
- SO_3H , et

— les groupements phosphonates $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR1})$ avec R1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ avec a compris entre 6 et 30, on peut citer par exemple les monomères suivants :

- 5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$,
 $\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ avec X étant un groupement quelconque,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO}-\text{O}-\text{X})$ avec X étant un groupement quelconque,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1})$ avec X étant un groupement quelconque,
10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO}-\text{O}-\text{X})$ avec X étant un groupement quelconque, et
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-\text{C}_a\text{H}_{2a+1})$ avec X étant un groupement quelconque.

Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$, a est avantageusement supérieur ou égal à 6 et de préférence supérieur ou égal à 12. a est avantageusement inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur ou égal
15 à 20. a est de manière particulièrement préférée égal à 18.

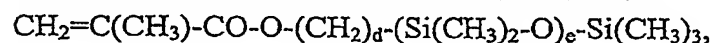
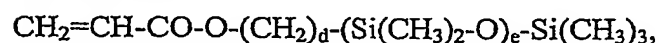
A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, on peut citer par exemple les monomères suivants :

- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,
20 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_f-\text{NR}_8-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, avec R_8 étant un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{CH}_3$ et f étant compris entre 1 et 15 et de préférence entre 2 et 11, de manière particulièrement préférée f est égal à 2,
 $\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec X étant un groupement
25 quelconque,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1})$ avec X étant un groupement quelconque,
30 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1})$ avec X étant un groupement quelconque, et
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1})$ avec X étant un groupement quelconque.

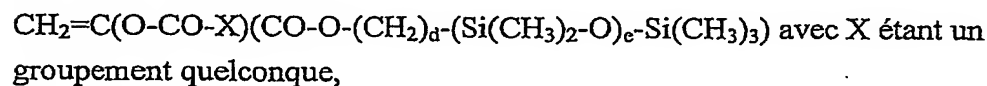
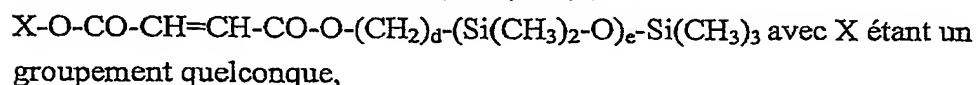
Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$, b est avantageusement supérieur ou égal à 1. b est avantageusement inférieur ou égal à 11, de préférence inférieur ou égal à 5, de manière
35

particulièrement préférée inférieur ou égal à 3. c est avantageusement supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 6. c est de préférence inférieur ou égal à 20, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 10. c est de manière tout particulièrement préférée égal à 8.

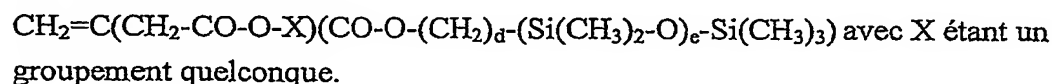
- 5 A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-(CH_2)_d-$
 $(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$ avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
on peut citer :



- 10 $CH_2=CH-O-(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3,$

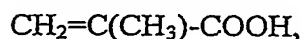
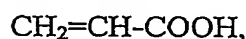


- 15 $CH_2=C(CO-O-X)(CH_2-CO-O-(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3) \text{ avec X étant un groupement quelconque, et}$

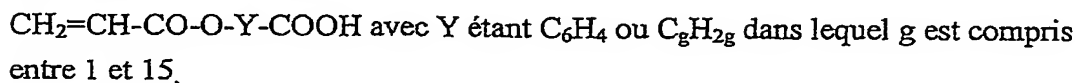
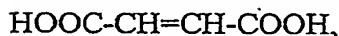


- 20 Dans le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-(CH_2)_d-$
 $(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$, d est avantageusement supérieur ou égal à 1. d est
avantageusement inférieur ou égal à 11, de préférence inférieur ou égal à 5, de
manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 3. e est avantageusement
supérieur ou égal à 1. e est avantageusement inférieur ou égal à 1000, de
préférence inférieur ou égal à 500, de manière particulièrement préférée inférieur
25 ou égal à 100.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-COOH$, on
peut citer :



- 30 $CH_2=C(CH_2-COOH)(COOH),$



- 35 $CH_2=C(CH_3)-CO-O-Y-COOH \text{ avec Y étant } C_6H_4 \text{ ou } C_6H_2g \text{ dans lequel g est compris entre 1 et 15,}$

- (HO-OC-Y)O-CO-CH=CH-CO-O-X avec Y étant C_6H_4 ou C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,
 $CH_2=C(O-CO-(X-COOH))(CO-O-(Y-COOH))$ avec Y étant C_6H_4 ou C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,
5 $CH_2=C(O-CO-(Y-COOH))(CO-O-(X-COOH))$ avec Y étant C_6H_4 ou C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15 et X étant un groupement quelconque,
 $CH_2=CH-CO-NH-Y-COOH$ avec Y étant C_6H_4 ou C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15,
 $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-Y-COOH$ avec Y étant C_6H_4 ou C_gH_{2g} dans lequel g est
10 compris entre 1 et 15,
 $CH_2=CH-Y-COOH$ avec Y égal à $-CH_2$ ou $-C_6H_4$, et
 $CH_2=C(CH_3)-Y-COOH$ avec Y égal à $-CH_2$ ou $-C_6H_4$.

De manière préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement $-COOH$ est un monomère porteur d'un groupement $-Y-COOH$
15 dans lequel Y est choisi parmi C_6H_4 et C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15.

De manière particulièrement préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement $-COOH$ est un monomère porteur d'un groupement $-Y-COOH$ dans lequel Y est C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1
20 et 15.

g est avantageusement supérieur ou égal à 1. g est avantageusement inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 11, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 5 et de manière tout particulièrement préférée inférieur ou égal à 3.

25 A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-SO_3H$, on peut citer :

- $CH_2=CH-Z-SO_3H$, avec Z égal à C_6H_4 ,
 $CH_2=CH-CO-O-C_hH_{2h}-Z-SO_3H$ avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à $CR'R''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou
30 un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,
 $CH_2=C(CH_3)-CO-O-C_hH_{2h}-Z-SO_3H$ avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à $CR'R''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,
 $X-O-CO-CH=CH-CO-O-C_hH_{2h}-Z-SO_3H$ avec h compris entre 0 et 12,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à $\text{CR}'\text{R}''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

5 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ avec h compris entre 0 et 12 et Z étant égal à $\text{CR}'\text{R}''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{SO}_3\text{H}$, et

10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ avec Z étant égal à $\text{CR}'\text{R}''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

De manière préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ est un monomère porteur d'un groupement $-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ dans lequel Z est choisi parmi C_6H_4 et $\text{CR}'\text{R}''$ avec R' et R'' égaux ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Dans le cas où R' et R'' , égaux ou différents, représentent un radical alkyle, R' et R'' contiennent avantageusement de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 15 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 1 à 10 atomes de carbone et de manière tout particulièrement préférée de 1 à 8 atomes de carbone. Le cas où R' et R'' sont tous deux un radical méthyle est tout particulièrement préféré.

De manière particulièrement préférée, le monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'un groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ est un monomère porteur d'un groupement $-\text{Z}-\text{SO}_3\text{H}$ choisi parmi les monomères suivants :

25 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, et

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{SO}_3\text{H}$ avec h compris entre 0 et 12.

A titre de monomère (M2) porteur d'au moins un groupement phosphonate $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone, on peut citer :

30 $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20,

$\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,

35 $\text{CH}_2=\text{CR}_9-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20,
- 5 $\text{CH}_2=\text{CR}_9\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_9 étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,
- $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec i compris
- 10 entre 1 et 20,
- $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH-CO-O-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone et la substitution du noyau aromatique étant en méta,
- 15 $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec la substitution du noyau aromatique étant un mélange d'ortho et de para, et
- $\text{CH}_2=\text{CH-PO(OH)(OR}_1\text{)}$.
- $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O(CH}_2\text{)}_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1
- 20 et 20 et X étant un groupement quelconque,
- $\text{CH}_2=\text{C(O-CO-X)(CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque,
- $\text{CH}_2=\text{C(CH}_2\text{-CO-O-X)(CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{))}$ avec R_{10} et R_{11} ,
- 25 égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque, et
- $\text{CH}_2=\text{C(CO-O-X)(CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1\text{))}$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque.
- 30 Dans le monomère (M_2) porteur d'au moins un groupement $\text{PO(OH)(OR}_1\text{)}$, R_1 est avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.
- Lorsque R_1 est un radical alkyle, R_1 contient avantageusement de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone et de manière
- 35 particulièrement préférée de 1 à 5. Les cas où R_1 est soit un radical méthyle soit un radical éthyle sont tout particulièrement préférés.

Par groupement phosphonate $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, on entend désigner les groupements $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ attachés à un atome de carbone et non pas les groupements phosphates $\text{-O-P(O)(OR}_2\text{)}$ avec R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, dans lesquels l'atome de phosphore est attaché à un atome d'oxygène.

Lorsque, dans le cooligomère (O1), la partie (B) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un précurseur hydrolysable du groupement souhaité plutôt que du groupement lui-même, la réaction d'hydrolyse est avantageusement effectuée sur le cooligomère (O1) obtenu pour obtenir le groupement souhaité.

Toute méthode d'hydrolyse connue de l'homme du métier peut être utilisée.

Par exemple, lorsque le groupement souhaité est le groupement phosphonate $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$, une réaction d'hydrolyse (pour que R_1 soit un atome d'hydrogène) ou d'hémihydrolyse (pour que R_1 soit un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone) sur un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur du précurseur hydrolysable $\text{-PO(OR}_1\text{)}_2$ avec R_1 étant un radical alkyle contenant le même nombre d'atome de carbone que celui souhaité pour R_1 telles celles décrites respectivement dans C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat & A. Manseri, J. Fluorine Chem., 1996, 76, 193 et B. Boutevin, Y. Hervaud, T. Jeanmaire, A. Boulahna, M. Elasri, Phosph. Sulfur and Silicon, 2001, 174,1 peuvent être utilisées.

La partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée du monomère (M2). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M2) de la partie B représentent au moins 1% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 2% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M2) de la partie (B) représentent au plus 80% en poids, de préférence au plus 75% en poids et de manière particulièrement préférée au plus 70% en poids du cooligomère.

La partie (B) du cooligomère (O1) comprend de préférence au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

— $(\text{CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, et

— les groupements phosphonates $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Selon un premier mode préféré, la partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5 ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

De manière préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants :

CH₂=CH-CO-O-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1},
 CH₂=C(CH₃)-CO-O-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1},
 CH₂=CH-CO-O-(CH₂)_f-NR₈-SO₂-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1}, avec R₈ étant un atome d'hydrogène ou un radical -CH₃ et f étant compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 11,
 CH₂=CH-C₆H₄-CH₂-O-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1}, et
 CH₂=CH-O-CO-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1}, dans lesquels b est compris entre 1 et 11 et c est supérieur ou égal à 5 avec les préférences définies précédemment pour b et c .

De manière particulièrement préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants :

CH₂=CH-CO-O-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1} et
 CH₂=C(CH₃)-CO-O-(CH₂)_b-C_cF_{2c+1} dans lesquels b est compris entre 1 et 11 et c est supérieur ou égal à 5 avec les préférences définies précédemment pour b et c .

Un monomère (M2) porteur d'au moins un groupement $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ ou l'un de ses précurseurs hydrolysables tout particulièrement préféré est l'acrylate de 1H,1H,2H,2H-heptadécafluorodécyl (FDA).

Selon un deuxième mode préféré, la partie (B) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement — choisi parmi les groupements phosphonates $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

Dé manière préférée, le monomère (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants:

- CH₂=CR₉-CO-O-(CH₂)_i-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20,
- CH₂=CR₉-CO-O-CR₁₀R₁₁-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R₁₀ et R₁₁, égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone,
- 5 CH₂=CR₉-CO-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- CH₂=CR₉-CO-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-CO-O-(CH₂)₂-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- 10 CH₂=CR₉-CO-O-CH₂-CH₂-NH-CO-O-(CH₂)_i-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20,
- CH₂=CR₉-CO-O-CH₂-CH₂-NH-CO-O-CR₁₀R₁₁-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R₁₀ et R₁₁, égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de
- 15 carbone,
- CH₂=C(CH₃)-C₆H₄-C(CH₃)₂-NH-CO-O-(CH₂)_i-PO(OH)(OR₁) avec i compris entre 1 et 20,
- CH₂=C(CH₃)-C₆H₄-C(CH₃)₂-NH-CO-O-CR₁₀R₁₁-PO(OH)(OR₁) avec R₁₀ et R₁₁, égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant
- 20 de 1 à 11 atomes de carbone et la substitution du noyau aromatique étant en méta,
- CH₂=CH-C₆H₄-CH₂-PO(OH)(OR₁) avec la substitution du noyau aromatique étant un mélange d'ortho et de para, et
- CH₂=CH-PO(OH)(OR₁), dans lesquels R₁ est un atome d'hydrogène ou un
- 25 radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone avec les préférences définies précédemment lorsque R₁ est un radical alkyle.

Dans les formules citées ci-dessus, i est avantageusement compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 11 et de manière particulièrement préférée entre 1 et 3.

- 30 Dans les formules citées ci-dessus, R₁₀ et R₁₁, égaux ou différents, sont avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone. Lorsqu'ils sont un radical alkyle, celui contient de préférence de 1 à 8 atomes de carbone.

- De manière particulièrement préférée, le monomère (M2) porteur d'au
- 35 moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates -

PO(OH)(OR₁) ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables est choisi parmi les monomères suivants :

CH₂=CR₉-CO-O-(CH₂)_i-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20 avec les préférences définies ci-

5 dessus,

CH₂=CR₉-CO-O-CH₂-CH₂-NH-CO-O-(CH₂)_i-PO(OH)(OR₁) avec R₉ étant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et i compris entre 1 et 20,

CH₂=CH-PO(OH)(OR₁).

Trois monomères (M2) porteurs d'au moins un groupement phosphonate -
10 PO(OH)(OR₁) ou l'un de ses précurseurs hydrolysables tout particulièrement préférés sont :

- 1. l'acide 2-méthacryloxyéthylphosphonique (MAPHOS(OH)₂)

CH₂=C(CH₃)-CO-O-(CH₂)₂-PO(OH)₂

- 2. l'acide 2-méthacryloxyéthyl-6-carbamoyloxyéthylphosphonique

15 (MAUPHOS(OH)₂)

CH₂=C(CH₃)-CO-O-CH₂-CH₂-NH-CO-O-(CH₂)₂-PO(OH)₂, et

- 3. l'acide vinylphosphonique

CH₂=CH-PO(OH)₂.

Le cooligomère de la composition polymérique selon l'invention peut en
20 outre comprendre une partie (C) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M3) porteur d'au moins un groupement fonctionnel générant au moins l'une des propriétés suivantes : effet bactéricide, imprimabilité, adhérence, effet glissant, anti-adhérence, effet thermochrome, effet anti-UV, effet antistatique, effet anti-buée, scellabilité ou
25 adsorption de gaz.

Le monomère éthyléniquement insaturé (M3) présente avantageusement l'une des structures générales suivantes CH₂=CXX', CH₂=CH-CO-OX,

CH₂=C(CH₃)-CO-O-X, X-CO-O-CH=CH-CO-O-X',

CH₂=C(O-CO-X)(CO-O-X') ou CH₂=C(CO-O-X)(CH₂-CO-O-X') dans

30 lesquelles X et X' représentent un groupement fonctionnel identique ou différent générant une propriété recherchée identique ou différente.

La partie (C) du cooligomère (O1) comprend avantageusement au moins une unité monomérique dérivée du monomère (M3). De préférence, les unités monomériques dérivées du monomère (M3) de la partie C représentent au moins

35 1% en poids du cooligomère (O1).

Avantageusement, les unités monomériques dérivées du monomère (M3) de la partie (C) représentent au plus 50% en poids, de préférence au plus 25% en poids et de manière particulièrement préférée au plus 15% en poids du cooligomère.

5 La partie (B) et la partie (C) du cooligomère (O1) peuvent éventuellement être confondues. Dans ce cas, le monomère éthyléniquement insaturé générant une unité monomérique incluant la partie (B) et la partie (C) présente avantageusement l'une des structures générales suivantes dans lesquelles X

10 l'un des groupements définis dans la partie (B) du cooligomère (O1) :
 $\text{CH}_2=\text{CXX}'$, $\text{X-CO-O-CH=CH-CO-O-X}'$, $\text{X'-CO-O-CH=CH-CO-O-X}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-X}')$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X}')(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-X}')$ ou $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X}')(\text{CO-O-X})$.

15 Des exemples de monomères éthyléniquement insaturés générant une unité monomérique incluant la partie (B) et la partie (C) seraient par exemple (X représentant le groupement fonctionnel générant la propriété recherchée, a, b, c, d et e étant comme définis précédemment) :

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X})$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$,
20 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-C}_a\text{H}_{2a+1})(\text{CO-O-X})$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-C}_a\text{H}_{2a+1})$,
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$,
25 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$, et
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1})$.
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O-CO-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO-O-X})(\text{CH}_2\text{-CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$,
30 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO-O-X})(\text{CO-O-(CH}_2)_d\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_e\text{-Si(CH}_3)_3)$, et
 $(\text{HO-OC-Y})\text{O-CO-CH=CH-CO-O-X}$ avec Y étant C_gH_{2g} dans lequel g est compris entre 1 et 15,
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O C}_h\text{H}_{2h}\text{-Z-SO}_3\text{H}$ avec h compris entre 0 et 12,
 $\text{X-O-CO-CH=CH-CO-O(CH}_2)_i\text{-CR}_{10}\text{R}_{11}\text{-PO(OH)(OR}_1)$ avec R_{10} et R_{11} , égaux
35 ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque, et

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{O}-\text{X})(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_i-\text{CR}_{10}\text{R}_{11}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1))$ avec R_{10} et R_{11} , égaux ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, i compris entre 1 et 20 et X étant un groupement quelconque.

10 Le cooligomère (O1) comprend de manière préférée une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique dérivée du chlorure de vinylidène et une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements $-(\text{CH}_2)_b-\text{C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, et les groupements phosphonates $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}_1)$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables, avec les préférences définies précédemment pour b et c .

20 Selon une première variante, le cooligomère (O1) est de manière préférée un cooligomère du chlorure de vinylidène, de l'acrylate de méthyle et de l'acide 2-méthacryloxyéthylphosphonique (MAPHOS(OH)₂).

Selon une deuxième variante, le cooligomère (O1) est de manière préférée un cooligomère du chlorure de vinylidène, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate de 1H, 1H, 2H, 2H-heptadécafluorodécyle (FDA).

25 Le cooligomère (O1) intervenant dans la composition selon l'invention peut être obtenu par tout procédé de polymérisation radicalaire que ce soit en masse, en solution dans un solvant ou en dispersion aqueuse permettant d'obtenir la structure recherchée (à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou peigne ou une combinaison de ces structures).

30 Parmi les procédés de polymérisation préférés se trouvent les procédés de polymérisation au cours desquels les conditions de polymérisation (choix de la température, nature de l'initiateur, utilisation d'un agent de transfert) sont telles que la structure recherchée est obtenue et les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée.

35 Les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée sont particulièrement préférés. Parmi les procédés de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut

citer le procédé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), le procédé RAFT (Réversible Addition-Fragmentation Chain Transfer), le procédé MADIX (Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)), le procédé NMP (Nitroxyde Mediated Polymerisation), le procédé ITP (Iodine Transfer Polymerization) et le procédé RITP (Reverse Iodine Transfer Polymerization). Les procédés RAFT, ITP et RITP sont particulièrement préférés.

La composition polymérique selon l'invention comprend avantageusement au moins 40% en poids et de préférence au moins 50% en poids de polymère (P1) par rapport au poids du polymère (P1) et du cooligomère (O1).

La composition polymérique selon l'invention peut en outre contenir des additifs classiques des compositions polymériques tels des colorants, des stabilisants, des processing aids, des antibloquants, des charges, des plastifiants ou des additifs améliorant la résistance au feu. La composition peut aussi contenir des polymères tels les polymères cités à titre d'exemples de polymères (P1) avec une préférence pour les polymères halogénés.

Ensuite, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de la composition polymérique selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la préparation de la composition polymérique selon l'invention comprenant le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant suivi de l'évaporation du solvant, la dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une dispersion aqueuse du polymère (P1) suivie de l'évaporation de l'eau ou le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage.

Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant, la concentration de la solution dans le ou les solvant(s) est avantageusement comprise entre 1 et 100 g.l⁻¹ et de préférence entre 5 et 50 g.l⁻¹.

Par au moins un solvant, on entend désigner qu'un ou plusieurs solvants peuvent être utilisés.

Ainsi, lorsque le polymère (P1) et le cooligomère (O1) ne sont pas solubles dans le même solvant, la dissolution séparée dans un solvant approprié de chacun d'entre eux peut être réalisée dans une première étape suivie du mélange des deux solutions.

Lorsque le polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène et le cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique identique à celle du chlorure de vinylidène, le tétrahydrofurane, le toluène, la méthyléthylcétone,

l'acétone et leurs mélanges sont préférés. Lorsque le cooligomère (O1) porte au moins un groupement $-(CH_2)_b-C_6F_{2c+1}$, le trifluorotoluène peut être utilisé comme co-solvant pour faciliter la mise en solution du cooligomère (O1).

Le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant est avantageusement suivi de l'évaporation du solvant, de préférence lors d'une étape de traitement thermique, de manière préférée à une température supérieure à la température de transition vitreuse des polymères et de manière particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une dispersion aqueuse du polymère (P1), une dispersion aqueuse du polymère (P1) présentant avantageusement une taille de particules de 50 à 500 nm et de préférence de 80 à 200 nm est avantageusement utilisée. La dispersion aqueuse du polymère (P1) est de préférence celle obtenue par le procédé de polymérisation en émulsion aqueuse.

La dispersion du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) est avantageusement suivie de l'évaporation de l'eau, de préférence lors d'une étape de traitement thermique, de manière préférée à une température supérieure à la température de transition vitreuse des polymères et de manière particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

Lorsque la composition polymérique selon l'invention est préparée par mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage, le polymère (P1) et le ou les cooligomère(s) (O1) sont avantageusement mélangés à l'état de poudre ou de liquide par voie sèche sans fusion.

Le prémixage est avantageusement suivi d'une extrusion ou d'une coextrusion à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

De plus, la présente invention a pour objet l'utilisation de la composition polymérique selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne l'utilisation de la composition polymérique selon l'invention pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches ou pour la fabrication d'objets moulés.

A titre de surfaces métalliques, on peut citer l'acier, l'acier galvanisé et l'aluminium.

A titre de surfaces polymériques, on peut citer le polyéthylène téréphtalate, le polypropylène biorienté, le poly(chlorure de vinyle), le polyéthylène, les polyamides et l'EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle partiellement hydrolysé).

5 La présente invention a aussi pour objet un procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane au moyen de la composition polymérique selon l'invention.

10 A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane au moyen de la composition polymérique selon l'invention selon lequel la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, colaminée avec lesdites surfaces ou coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces.

15 Lorsque la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, une solution de celle-ci dans au moins un solvant ou une dispersion aqueuse de celle-ci sont avantageusement enduites sur lesdites surfaces par tout procédé classique d'enduction, de spray coating ou par immersion de la surface dans la solution de la composition polymérique. L'étape d'enduction est de préférence suivie d'une étape d'évaporation du solvant ou de l'eau, de manière particulièrement préférée lors d'une étape de traitement thermique, de manière tout particulièrement
20 préférée à une température supérieure à la température de transition vitreuse des polymères et de manière vraiment très particulièrement préférée à une température supérieure à la température de fusion des polymères.

25 Lorsque la composition polymérique est colaminée avec lesdites surfaces, celle-ci est avantageusement d'abord extrudée ou coextrudée sous forme d'un film et celui-ci est ensuite colaminé avec lesdites surfaces.

30 Lorsque la composition polymérique est coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces, celle-ci sous forme de poudre est avantageusement coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces sous forme de poudre ou de granules pour obtenir lesdites surfaces revêtues de la composition polymérique sous forme de films, de feuilles ou de plaques.

L'invention a enfin pour objet les articles ou parties d'articles préparés au moyen de la composition polymérique selon l'invention.

35 Les articles ou parties d'articles sont avantageusement des films, des feuilles, des plaques, des films minces monocouche ou multicouches ou des objets moulés.

Les films minces monocouche ou multicouches obtenus peuvent servir par exemple dans l'emballage.

Les objets moulés obtenus peuvent par exemple être obtenus par injection ou par injection-soufflage.

5 La composition polymérique selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, la composition polymérique selon l'invention permet d'améliorer l'adhésion d'un revêtement polymère sur une surface métallique, polymérique, en papier ou en cellophane. Elle permet ainsi d'éviter l'emploi de primer ou d'adhésif entre les couches d'un assemblage multicouche. Enfin, elle
10 permet de modifier les propriétés du revêtement qu'elle constitue et d'améliorer les propriétés de surface, comme les propriétés anti-corrosion, les propriétés de barrière aux gaz, les propriétés anti-bactérienne, l'adhérence des encres en surface et la protection contre les rayons ultraviolets.

15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour visualiser la morphologie du revêtement après dépôt des compositions polymériques sur une surface en acier et la localisation du phosphore. Un microscope électronique à
20 balayage de marque Hitachi a été utilisé. Celui-ci a permis de réaliser une analyse fine de la morphologie du revêtement et de différencier les éléments lourds par rapport aux éléments légers par le contraste chimique ; les éléments lourds apparaissant de couleur plus claire.

Microscopie électronique à balayage couplé RX (SEM-EDX)

25 La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour visualiser la morphologie du revêtement et la localisation du phosphore. Un microscope électronique à balayage couplé RX de marque LEICA a été utilisé. Celui-ci présentait une résolution inférieure au microscope SEM mais a permis de caractériser les éléments constitutifs du revêtement. Il s'agit d'une spectrométrie
30 de RX induits sous l'effet d'un faisceau d'électrons. Les spectres obtenus ont permis d'identifier tous les éléments présents dans le revêtement, soumis au flux d'électrons. Pour cela un faisceau d'électrons a été envoyé sur la surface à analyser et les photons X émis ont été détectés. Grâce à l'énergie libérée par les éléments bombardés, on a obtenu un spectre de raies X. Deux types d'analyses
35 ont pu être effectuées. Soit on a fait une analyse globale de l'image visualisée à l'écran, ce qui a donné une moyenne de la composition du revêtement. Soit on a

utilisé une sonde qui a permis de pointer et d'analyser des surfaces avec une précision de $1\mu\text{m}^3$. La précision de la sonde a permis d'étudier la localisation des différents éléments chimiques dans la tranche du revêtement, en pointant avec la sonde du microscope en différents endroits.

5 Analyses des échantillons par SEM et SEM-EDX

Des analyses ont été réalisées en surface, à l'interface ainsi que dans la tranche du revêtement par microscopie SEM et par microscopie SEM-EDX. Avant toute analyse, les échantillons ont été soumis à trois métallisations successives au carbone pour les exemples 5-8 et à une métallisation au platine pour l'exemple 10. Pour effectuer des comparaisons de hauteurs de pics, on s'est placé au même grossissement, à la même tension d'accélération du faisceau (7 KV) et au même nombre de « coups » (bombardements électroniques).

Pour pouvoir analyser la tranche du revêtement, on a plongé l'échantillon dans l'azote liquide et on a plié le support métallique afin de réaliser une cryofracture au sein du revêtement puis on a décollé ce dernier à l'aide d'un scalpel. On a effectué dans un premier temps des analyses en surface (vue de dessus), puis des analyses à l'interface (vue de dessous) sur les zones ayant été décollées. Enfin la tranche a été caractérisée par des pointés successifs avec la sonde du microscope.

20 Exemple 1 (selon l'invention) – Préparation d'un polymère du chlorure de vinylidène

Dans un autoclave de 3 litres sous agitation mécanique à 350 rpm, on a introduit 1400 g d'eau déminéralisée. On a ensuite introduit dans l'autoclave une solution d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans un dispersant de type dérivé cellulosique (méthylhydroxypropyl cellulose) préparée en ajoutant 1,85 g d'AIBN ($1,13 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 192 ml d'une solution du dispersant à $10,4 \text{ g.l}^{-1}$. Le réacteur a ensuite été purgé avec des cycles vide-azote. Une solution de chlorure de vinylidène (818 g, 8,44 mol) et d'acrylate de méthyle (181 g, 2,10 mol) a ensuite été introduite dans l'autoclave. La température a été maintenue à 70°C pendant 18 heures. Avant l'ouverture du réacteur, les monomères résiduels ont été éliminés par dégazage sous vide pendant une heure.

On a récupéré un polymère qui a ensuite été séché sous lit fluidisé. Il se caractérisait par une masse moléculaire en nombre \overline{M}_n de 63000 g.mol^{-1} et un indice de polydispersité I_p (rapport de la masse moléculaire en poids à la masse moléculaire en nombre) de 1,99. La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n et l'indice de polydispersité I_p ont été déterminés par chromatographie par

exclusion stérique sur les échantillons bruts avec un système muni d'une pompe Waters équipée de 2 colonnes de 300 nm PL-Gel 5 μ m mixed-C (Polymer Laboratories). Le tétrahydrofurane (1 ml.mm⁻¹) a été utilisé comme éluant. Les étalonnages ont été effectués à l'aide de polystyrène standard provenant de
5 Polymer Laboratories.

Le rendement massique était de 92%. La température de transition vitreuse du polymère du chlorure de vinylidène obtenu, mesurée sur un appareil DSC Pyris 1 de Perkin Elmer, est de 32°C. Le polymère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 80% en mol (82% en poids) et en acrylate de méthyle de 20% en mol (18% en poids).
10

Exemple 2 (comparatif) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène ne portant pas de groupement selon l'invention

La copolymérisation a été réalisée dans un autoclave possédant un volume de travail de 300 ml en inox type 316 (Parr instrument), une pression d'épreuve de 338 bar, soit une pression maximale de service de 225 bar et une température maximale de service de 200°C. L'autoclave était muni d'un arbre et d'une hélice à 4 pales inclinées entraînée par une agitation magnétique à vitesse variable de 0 à 1700 tr.mm⁻¹ (couple 180 N.cm).
15

Avant d'introduire le mélange réactionnel, l'autoclave a été placé sous vide. Une solution contenant du chlorure de vinylidène (65,8 g, 6,68 10⁻¹ mol), de l'acrylate de méthyle (14,9 g, 1,67 10⁻¹ mol), de l'AIBN (0,155 g, 8,81 10⁻⁴ mol), du 1-(ethoxycarbonyl)eth-1-yl dithiobenzoate (1,34g, 5,28 10⁻³ mol) et du benzène (96,9 g, 1,24 mol) a été introduite dans le réacteur.
20

Le mélange réactionnel a été porté à 70°C en maintenant la vitesse d'agitation à 400 rpm pendant 8 heures.
25

La conversion globale a été déterminée par gravimétrie selon la procédure suivante. Un échantillon d'environ 2 g a été prélevé dans un tube à hémolyse avant d'être refroidi grâce à de l'azote liquide. Le solvant et les monomères résiduels ont été évaporés sous vide à 35°C après avoir ajouté de l'hydroquinone.
30

La conversion a été calculée selon l'équation :

$$(m_{\text{sec}} \times 100) / (m_{\text{échantillon}} \times \text{SC})$$
 avec m_{sec} étant la masse de l'échantillon après évaporation, $m_{\text{échantillon}}$ la masse de l'échantillon brut et SC l'extrait sec théorique à 100% de conversion. La conversion massique du dernier prélèvement était de 55,6%. Le cooligomère obtenu a été solubilisé dans le tétrahydrofurane et
35 précipité deux fois dans le pentane afin de le purifier.

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n déterminée par chromatographie par exclusion stérique comme explicité ci-dessus du cooligomère obtenu était de 6800 g.mol^{-1} et l'indice de polydispersité I_p de 1,36. La température de transition vitreuse du cooligomère, déterminée par DSC était de $29,5^\circ\text{C}$. Le polymère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 80% en mol (82% en poids) et en acrylate de méthyle de 20% en mol (18% en poids).

Exemple 3 (comparatif) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions $-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$

Dans le même autoclave que celui utilisé à l'exemple 2, une solution contenant du chlorure de vinylidène ($21,37 \text{ g}$, $2,21 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$), de l'acrylate de méthyle ($3,51 \text{ g}$, $4,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$), du 2-méthacryloxyéthylphosphonate de diméthyle ($\text{MAPHOS}(\text{OCH}_3)_2$) (3 g , $1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$), de l'AIBN ($47,8 \text{ mg}$, $2,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$), du 1-(éthoxycarbonyl)éth-1-yl dithiobenzoate ($0,35 \text{ g}$, $1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et du benzène ($34,21 \text{ g}$, $4,39 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$) a été introduite dans le réacteur.

Le mélange réactionnel a été porté à 70°C en maintenant la vitesse d'agitation à 400 rpm pendant 8 heures. Le cooligomère obtenu a été solubilisé dans le tétrahydrofurane et précipité deux fois dans le pentane afin de le purifier.

La conversion globale, déterminée par gravimétrie tel que défini à l'exemple 2, était de 32,5%.

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n déterminée par chromatographie par exclusion stérique comme explicité ci-dessus du cooligomère obtenu était de 5800 g.mol^{-1} et l'indice de polydispersité I_p de 1,53. La température de transition vitreuse du cooligomère, déterminée par DSC était de $21,6^\circ\text{C}$. Le cooligomère obtenu se caractérise par une teneur en chlorure de vinylidène de 77,5% en mol (69,5% en poids), en acrylate de méthyle de 12,5% en mol (9,9% en poids) et en $\text{MAPHOS}(\text{OCH}_3)_2$ de 10% en mol (20,5% en poids).

L'incorporation du monomère $\text{MAPHOS}(\text{OCH}_3)_2$ dans le cooligomère a été confirmée par une analyse RMN ^{31}P sur un appareil Bruker 200 MHz dans le tétrahydrofurane D_8 qui a montré un seul pic à 29,8 ppm, déplacement identique à celui du $\text{MAPHOS}(\text{OCH}_3)_2$ et par une analyse élémentaire qui a donné un pourcentage de phosphore dans le cooligomère précipité de 2,7% pour 1,54% théoriquement. La présence d'une quantité de phosphore supérieure à la valeur théorique confirme que le cooligomère obtenu est un copolymère à gradient de distribution en $\text{MAPHOS}(\text{OCH}_3)_2$.

Exemple 4 (selon l'invention) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OH)₂

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'un bouchon à jupe, on a introduit le cooligomère préparé à l'exemple 3 (5 g, $8,58 \cdot 10^{-4}$ mol) que l'on a dissout dans 25 ml de dichlorométhane. Après un balayage à l'argon de 30 minutes, on a introduit goutte à goutte du bromotriméthylsilane (1,07 g, $6,97 \cdot 10^{-3}$ mol). Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 96 heures sous atmosphère inerte. La réaction a été suivie en RMN ³¹P. Ce temps de réaction a été nécessaire pour cliver toutes les fonctions esters phosphoniques réparties sur la chaîne du cooligomère. En fin de silylation, le solvant a été évaporé sous vide. Ensuite, on a effectué l'ajout de 25 ml de méthanol et on a laissé sous agitation pendant 2 heures. Après élimination du méthanol sous vide poussé, on a recueilli le cooligomère diacide sous forme solide. La température de transition vitreuse du cooligomère diacide est de 48°C.

L'incorporation du monomère MAPHOS(OH)₂ dans le cooligomère a été confirmée par une analyse RMN ³¹P sur un appareil Bruker 200 MHz dans le tétrahydrofurane D₈ qui a montré un seul pic à 27,4 ppm, déplacement chimique du MAPHOS(OH)₂ et par une analyse élémentaire qui a donné un pourcentage de phosphore dans le cooligomère précipité de 3,1 % pour 1,56 % théoriquement. La présence d'une quantité de phosphore supérieure à la valeur théorique confirme que le cooligomère obtenu est un copolymère à gradient de distribution en MAPHOS(OH)₂.

Exemple 5 (comparatif) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène ne portant pas de groupement selon l'invention et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 2 dans un rapport massique 50/50 a été préparée en dissolvant ceux-ci dans le tétrahydrofurane (concentration 2 g.l⁻¹).

Cette composition a été déposée par spin-coating sur une surface en acier de 1 cm². Ce support a été au préalable nettoyé et dégraissé par lavages successifs à l'acétone et à l'éther puis a soigneusement été séché sous vide.

Ainsi, une goutte d'une solution à 2 g.l⁻¹ de la composition dans le tétrahydrofurane a été déposée sur la surface à revêtir et on a fait tourner la

platine (spin coating) pendant 30 secondes à 2 000 rpm. L'épaisseur du revêtement était homogène et déterminée par la dilution ainsi que par la vitesse et le temps de rotation de la platine.

5 Après le dépôt, on a effectué un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères dans une étuve ventilée à 70°C pendant 4 heures. La température de recuit a été choisie volontairement au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères pour permettre une réorganisation des chaînes de polymères dans le revêtement. Ce recuit a permis également d'éliminer le solvant résiduel.

10 Les analyses des spectres SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition selon l'exemple 5 ont montré la présence des trois éléments constitutifs. Ainsi, on a distingué les raies du carbone à 0,2 KeV (K_{α}), de l'oxygène à 0,05 KeV (K_{α}) et les 2 raies du chlore à 2,6 (K_{α}) et 2,8 KeV (K_{β}). On a retrouvé la même composition à la surface et l'interface du revêtement. Ce
15 résultat a été confirmé par la photographie prise avec le microscope SEM représentée à la figure 1 (photographie SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 5 sur laquelle A représente l'interface, B, la tranche et C, la surface à un grossissement de 20000x) qui montre un dépôt totalement homogène. Il est à noter que le
20 revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 5 présentait très peu de résistance lors de son arrachage du support (donc une faible adhésion).

Exemple 6 (comparatif) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OCH₃)₂ et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique
25

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 3 dans un rapport massique 50/50 a été préparée de la même
30 manière qu'à l'exemple 5.

Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 6 ont fait apparaître la présence de la
35 raie X du phosphore à 2 KeV (K_{α}) à la surface ainsi qu'à l'interface. Afin de pouvoir comparer les quantités respectives de phosphore présentes aux différents

endroits du revêtement, des superpositions de spectres EDX ont été réalisées en prenant un pic de référence soit l'oxygène soit le chlore. Afin que ces résultats soient quantitatifs, les analyses ont été effectuées au même grossissement ($\times 1000$) et à la même intensité (7 KeV). Les spectres EDX ont montré une légère migration du phosphore vers l'interface métal.

La photographie prise avec le microscope SEM représentée à la figure 2 (photographie SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 6 sur laquelle A représente l'interface, B, la tranche et C, la surface à un grossissement de 20000x) a montré que le revêtement était homogène. Ainsi, l'incorporation du monomère MAPHOS(OCH₃)₂ n'a pas perturbé la morphologie du dépôt.

Exemple 7 (selon l'invention) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions -P(O)(OH)₂ et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 4 dans un rapport massique 50/50 a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 5.

Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses EDX en surface de ce revêtement n'ont pas montré la présence de phosphore et ceci dans toutes les zones analysées, avec des grossissements plus ou moins importants. Par contre, lors des analyses à l'interface, nous avons pu constater la présence de phosphore. Nous avons également remarqué la présence de fer (raie à 0,8 KeV). Ceci est la conséquence de la forte adhésion du revêtement au support dont l'arrachage a été plus difficile que dans la cas des compositions selon les exemples 5 et 6. En effet, lors du décollement du film une fine couche du support métallique a été arrachée.

La tranche du revêtement a ensuite été caractérisée. Nous avons pu constater qu'elle était composée de nombreux nodules au sein d'une matrice continue comme représenté à la Figure 3 qui représente, à gauche une photographie obtenue au moyen du microscope SEM-EDX en mode électrons secondaires (grossissement de 860x) et à droite, une photographie obtenue au moyen du microscope SEM (grossissement de 1300x), de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 7

(A est l'interface, B la tranche et C la surface). La taille de ces nodules n'était pas régulière et variait de 6 à 15 μm . En pointant avec la sonde du microscope sur un nodule, on a fait apparaître un pic intense de phosphore dans le spectre SEM-EDX alors qu'en pointant sur la matrice, ce pic n'est pas apparu comme illustré à la Figure 4 représentant les spectres SEM-EDX obtenus à l'aide de la sonde pointant dans la matrice (à gauche) ou dans le nodules (à droite). Une cartographie de la composition en phosphore de la même zone a confirmé le fait que le phosphore se trouvait exclusivement dans les nodules.

De plus sur la photo de la Figure 3 à gauche, on peut voir une zone appauvrie en nodules vers la surface du revêtement d'épaisseur 20 μm . Ceci explique les analyses SEM-EDX en surface qui n'ont pas fait apparaître de phosphore sur les spectres. Par contre, près de l'interface métallique, les nodules sont plus nombreux (épaisseur 50 μm) ; ce qui confirme la présence de phosphore sur les spectres réalisés à l'interface.

Enfin, nous avons pu constater grâce à la microscopie SEM-EDX, qu'à certains endroits de la plaque métallique, il restait une fine pellicule de revêtement suite à l'arrachage de celui-ci. Ces résultats ont montré que, lors de l'arrachement du revêtement, certains nodules restaient sur la surface métallique ; preuve que les groupements phosphonates acides présents dans le cooligomère jouent leur rôle de promoteur d'adhésion.

Exemple 8 (selon l'invention) – Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 4 dans un rapport massique 90/10 a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 5.

Le dépôt sur une surface en acier a été effectué selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5.

Les analyses SEM-EDX du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 8 ont présenté des résultats comparables à ceux obtenus pour le revêtement constitué à partir de la composition selon l'exemple 7. Le phosphore n'a été décelé que sur les spectres réalisés à l'interface et dans les nodules. De plus, les photos réalisées en SEM comme représentées à la Figure 5 à gauche à un grossissement de 860x et à

droite à un grossissement de 1300x (A est l'interface, B la tranche et C la surface) ont montré une concentration de nodules plus importante vers l'interface métallique. Elles ont montré également qu'une zone plus large que dans le cas de l'exemple 7 et représentant environ la moitié de l'épaisseur du dépôt, est constituée uniquement par le polymère. Enfin, la quantité de nodules visibles au sein du revêtement était totalement en accord avec la proportion de cooligomère dans la composition.

Exemple 9 (selon l'invention) – Préparation d'un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions $-(CH_2)_b-C_c-F_{2c+1}$

Une solution d'acrylate de 1H,1H,2H,2H-heptadécafluorodécyl (FDA) (5 g, $9,65 \cdot 10^{-3}$ mol), d'AIBN (0,0111 g, $6,75 \cdot 10^{-5}$ mol) et du cooligomère pdu chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 2 (1,133 g, $1,67 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le benzène (24,57 g, $3,15 \cdot 10^{-1}$ mol) a été placée dans un ballon bicol de 50 ml. La solution a été portée à 70°C sous agitation magnétique pendant 8 heures. Le cooligomère final constitué de 2 blocs, un premier bloc qui est un cooligomère de chlorure de vinylidène et d'acrylate de méthyle et un second bloc qui est un homooligomère de FDA, a été précipité dans le pentane. On a récupéré 2,95 g de celui-ci, soit un rendement massique de 36,3%.

L'analyse élémentaire du cooligomère obtenu a donné les pourcentages suivants : 30,37% de C, 39,47% de F et 19,53% de Cl permettant de calculer une composition molaire de 59% de chlorure de vinylidène, 15% d'acrylate de méthyle et 26% de FDA et une composition massique de 28% de chlorure de vinylidène, 6,3% d'acrylate de méthyle et 65,7% de FDA. Une masse moléculaire moyenne en nombre de 19800 g.mol^{-1} a été calculée sur base de ces valeurs et en supposant que la totalité du FDA est sous forme dibloc.

Par ailleurs, une masse moléculaire moyenne théorique de 17700 g.mol^{-1} a été calculée sur base du rendement massique.

Exemple 10 (selon l'invention) - Préparation d'une composition polymérique contenant un polymère du chlorure de vinylidène et un cooligomère du chlorure de vinylidène porteur de fonctions $-(CH_2)_b-C_c-F_{2c+1}$ et son utilisation pour le revêtement d'une surface métallique

Une composition polymérique contenant le polymère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 1 et le cooligomère du chlorure de vinylidène préparé à l'exemple 9 dans un rapport massique 80/20 a été préparée en dissolvant ceux-ci dans le tétrahydrofurane (concentration 2 g.l^{-1}).

Cette composition a été déposée par bare-coating sur une surface en acier de 1 cm². Ce support a été au préalable nettoyé et dégraissé par lavages successifs à l'acétone et à l'éther puis soigneusement séché sous vide.

5 Ainsi, une goutte d'une solution à 2 g/l de la composition dans le tétrahydrofurane a été déposée sur la surface à revêtir. La goutte a ensuite été étalée à l'aide d'une barre et le solvant s'est évaporé lentement. L'épaisseur du revêtement a été déterminée par l'espacement entre la surface en acier et la barre ainsi que par la concentration de la solution.

10 Après le dépôt, on a effectué un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère de chlorure de vinylidène et de celle du cooligomère ainsi qu'au-dessus de la température de fusion du bloc pFBA du cooligomère (71°C) dans une étuve ventilée à 100°C pendant 7 heures. La température de recuit a été choisie volontairement au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères et de la température de fusion du PFBA pour
15 permettre une réorganisation des chaînes de polymères dans le revêtement. Ce recuit a permis également d'éliminer le solvant résiduel.

La photographie par SEM de la surface du revêtement montre que celle-ci n'est pas homogène mais pourvue de nodules. La photographie par SEM de l'interface du revêtement indique quant à elle, que les nodules sont quasiment
20 absents de cette zone.

Enfin, la photographie par SEM de la tranche du revêtement constitué à partir de la composition polymérique selon l'exemple 10 (A représente un pointé dans la tranche près de l'interface, B un pointé au cœur de la tranche et C un pointé dans la tranche près de la surface) à un grossissement de 1260x
25 représentée à la figure 6 et les analyses SEM-EDX (figure 7) en surface (C), à l'interface (A) et dans le cœur de la tranche du revêtement (B), illustrent la présence du cooligomère fluoré dans la tranche du revêtement.

La figure 7 illustre en effet les spectres EDX obtenus (à gauche en surface (C), au centre dans le cœur de la tranche (B) et à droite à l'interface (A) du revêtement). On peut y voir que le fluor n'est présent que dans le cœur de la tranche et à la surface du revêtement et non à l'interface.
30

REVENDICATIONS

1 - Composition polymérique caractérisée en ce qu'elle comprend

- 5 1) un polymère (P1) comprenant des unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé (M1), et
- 2) au moins un cooligomère (O1) organisé dans une structure à blocs, à gradient, statistique, en étoile ou à peigne ou toute combinaison de ces structures comprenant au moins :
- 10 a) une partie (A) comprenant au moins une unité monomérique identique à celle dérivée du monomère (M1) à la base du polymère (P1), et
- b) une partie (B) comprenant au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :
- 15 — C_aH_{2a+1} avec a compris entre 6 et 30,
- $(CH_2)_b-C_eF_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5,
- $(CH_2)_d-(Si(CH_3)_2-O)_e-Si(CH_3)_3$ avec d compris entre 1 et 11 et e compris entre 1 et 1000,
- $COOH$,
- 20 — SO_3H , et
- les groupements phosphonates $-PO(OH)(OR_1)$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

25 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère halogéné.

3 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère chloré.

4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère du chlorure de vinylidène.

5 5 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la partie (A) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique identique à celle du chlorure de vinylidène.

6 - Composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements suivants ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables :

- $(\text{CH}_2)_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5, et
- les groupements phosphonates $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone.

15 7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements $\text{-(CH}_2\text{)}_b\text{-C}_c\text{F}_{2c+1}$ avec b compris entre 1 et 11 et c supérieur ou égal à 5 ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

20 8 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la partie (B) du cooligomère (O1) comprend au moins une unité monomérique dérivée d'un monomère éthyléniquement insaturé (M2) porteur d'au moins un groupement choisi parmi les groupements phosphonates $\text{-PO(OH)(OR}_1\text{)}$ avec R_1 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 11 atomes de carbone ou l'un de leurs précurseurs hydrolysables.

9 - Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) dans au moins un solvant suivi de l'évaporation du solvant, la dispersion du ou des cooligomère(s) (O1) dans une dispersion aqueuse du polymère (P1) suivie de l'évaporation de l'eau ou le mélange du polymère (P1) et du ou des cooligomère(s) (O1) par prémixage.

10 - Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, pour la fabrication de films minces monocouche ou multicouches ou pour la fabrication d'objet moulés.

5 11 - Procédé pour le revêtement de surfaces métalliques, polymériques, en papier ou en cellophane, au moyen de la composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel la composition polymérique est enduite sur lesdites surfaces, colaminée avec lesdites surfaces ou coextrudée avec la matière formant lesdites surfaces.

10 12 - Articles ou parties d'articles préparés au moyen de la composition polymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

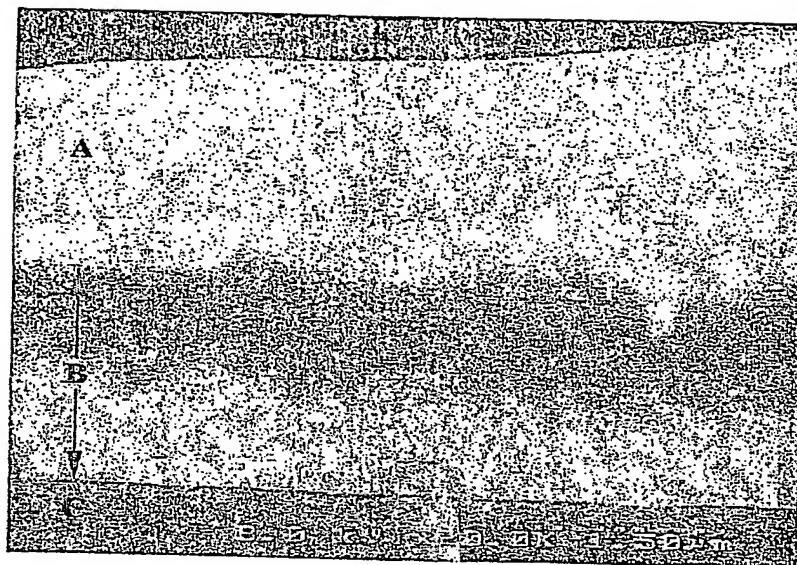


Figure 1

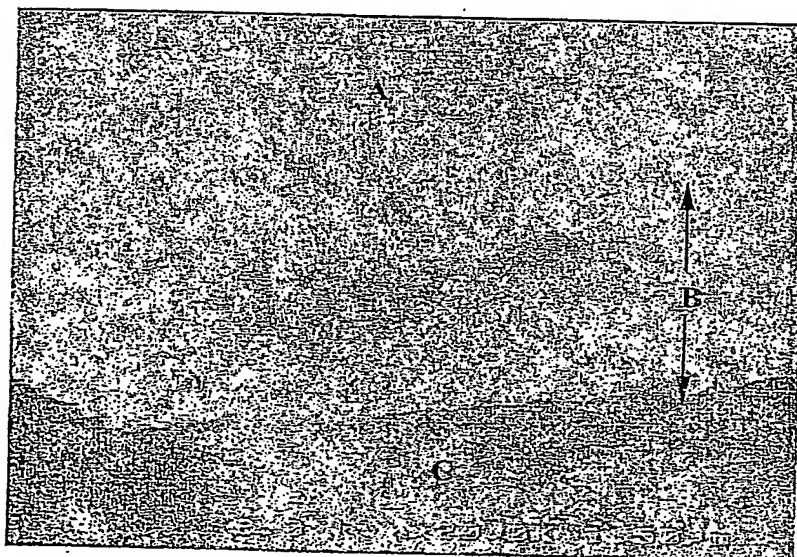


Figure 2

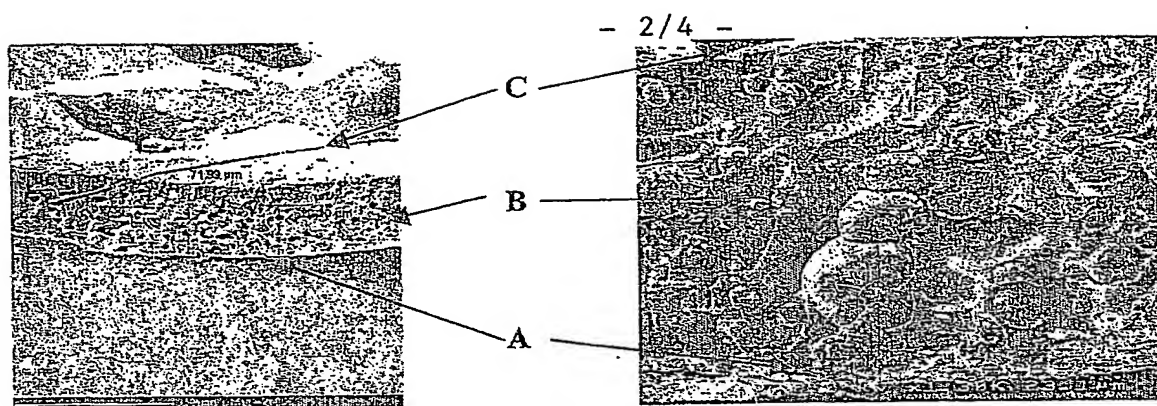


Figure 3

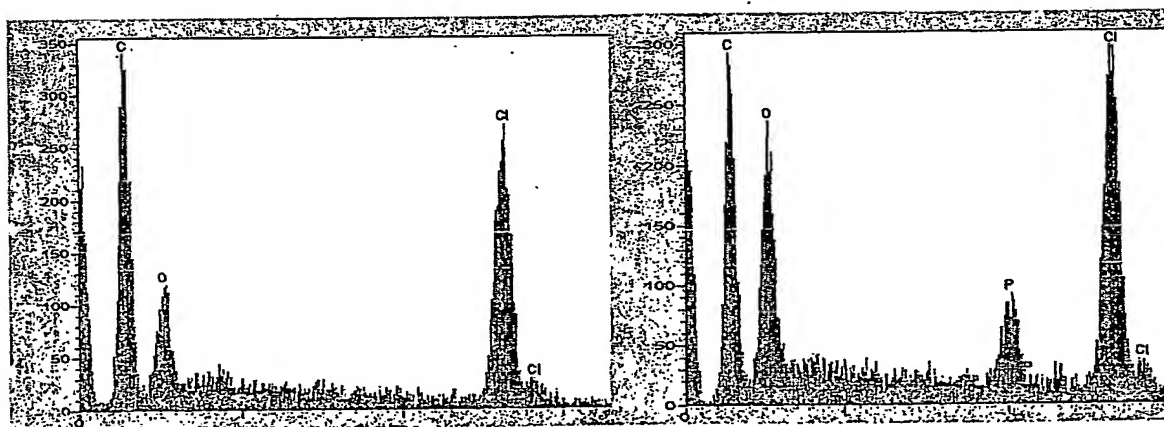


Figure 4

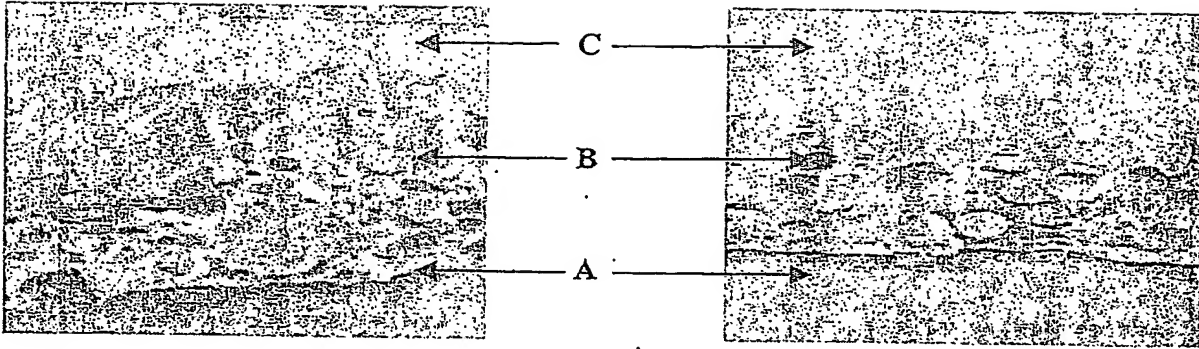


Figure 5

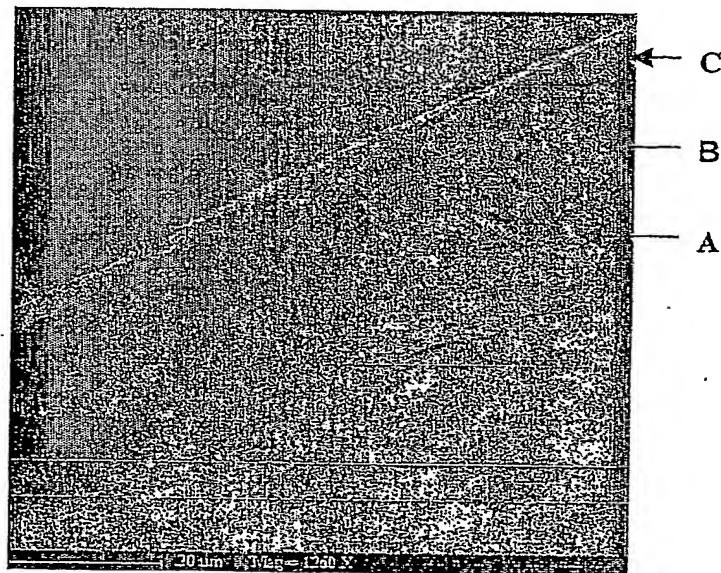


Figure 6

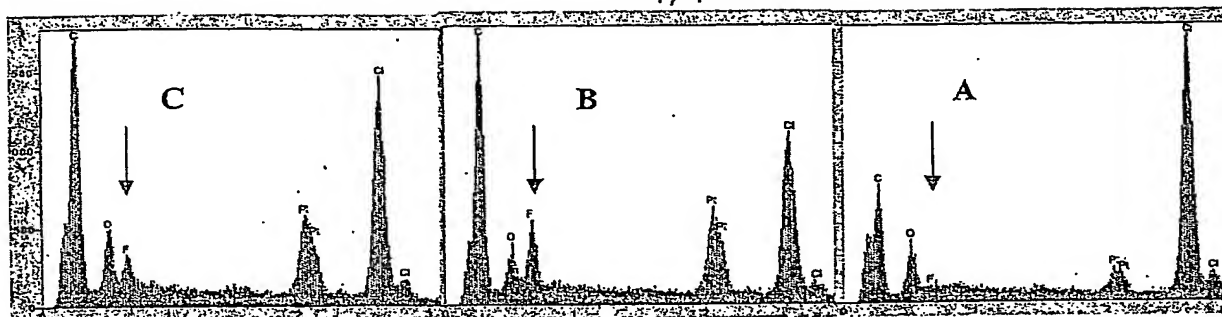


Figure 7

PCT/EP2004/052272



VIII-2-1	Declaration: Entitlement to apply for and be granted a patent Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate: Name (LAST, First)	in relation to this international application SOLVAY (Société Anonyme) is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:
VIII-2-1(i)		SOLVAY (Société Anonyme) is entitled as employer of the inventor, FRINGANT, Christophe
VIII-2-1(i)		SOLVAY (Société Anonyme) is entitled as employer of the inventor, BODART, Vincent
VIII-2-1(ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-2-1(x)	This declaration is made for the purposes of:	all designations except the designation of the United States of America

VIII-3-1	<p>Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii))</p> <p>Name</p>	<p>in relation to this international application</p> <p>FRINGANT, Christophe is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:</p>
VIII-3-1(i))		<p>the applicant is the inventor of the subject matter for which protection was sought by way of the earlier application</p>
VIII-3-1(i) x)	<p>This declaration is made for the purposes of:</p>	<p>US</p>

VIII-3-2	<p>Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the International filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii))</p> <p>Name</p>	<p>in relation to this international application</p> <p>BODART, Vincent</p> <p>is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:</p>
VIII-3-2(i)		<p>the applicant is the inventor of the subject matter for which protection was sought by way of the earlier application</p>
VIII-3-2(i) x)	<p>This declaration is made for the purposes of:</p>	<p>US</p>

VIII-3-3	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name	in relation to this international application FRINGANT, Christophe is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-3(i))		the applicant is the inventor of the subject matter for which protection was sought by way of the earlier application
VIII-3-3(i) x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-4	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name	in relation to this international application BODART, Vincent is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following: .
VIII-3-4(i)		the applicant is the inventor of the subject matter for which protection was sought by way of the earlier application
VIII-3-4(i)x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-5	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application RIXENS, Bérengère is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:
VIII-3-5(i ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-5(i x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-6	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51 bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application RIXENS, Bérengère is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-6(i ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-6(i x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-7	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application SEVERAC, Romain is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:
VIII-3-7(i ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-7(i x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-8	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application SEVERAC, Romain is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-8(i ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-8(i x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-9	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application HERVAUD, Yves is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:
VIII-3-9(i ii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-9(i x)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-10	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application HERVAUD, Yves is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-10 (iii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-10 (ix)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-11	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(III) and 51bis.1(a)(III)) Name:	in relation to this international application LACROIX-DESMAZES, Patrick is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:
VIII-3-11 (III)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-11 (IX)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-12	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application LACROIX-DESMAZES, Patrick is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-12 (iii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-12 (ix)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-13	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the International filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application BOUTEVIN, Bernard is entitled to claim priority of earlier application No. 03.11166 by virtue of the following:
VIII-3-13 (iii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-13 (ix)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-3-14	Declaration: Entitlement to claim priority Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)) Name:	in relation to this international application BOUTEVIN, Bernard is entitled to claim priority of earlier application No. 04.03108 by virtue of the following:
VIII-3-14 (iii)		an agreement between SOLVAY (Société Anonyme) and C.N.R.S./E.N.S.C.M., dated 22 September 2003 (22.09.2003)
VIII-3-14 (ix)	This declaration is made for the purposes of:	US

VIII-4-1	<p>Declaration: Inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)</p> <p>Declaration of Inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv)) for the purposes of the designation of the United States of America:</p>	<p>I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought.</p> <p>This declaration is directed to the international application of which it forms a part (if filing declaration with application).</p> <p>I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name.</p> <p>I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications", by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month, and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.</p>
VIII-4-1-1	Prior applications:	<p>03.11166, FR, 23 September 2003 (23.09.2003) ; 04.03108, FR, 25 March 2004 (25.03.2004)</p>

		<p>I hereby acknowledge the duty to disclose information that is known by me to be material to patentability as defined by 37 C.F.R. § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the PCT international filing date of the continuation-in-part application.</p> <p>I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.</p>
VIII-4-1-1-1	Name (LAST, First)	FRINGANT, Christophe
VIII-4-1-1-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	PESEUX, France
VIII-4-1-1-3	Mailing address:	7, Route de Chaussin F-39120 PESEUX France
VIII-4-1-1-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-1-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/FRINGANT, Christophe/
VIII-4-1-1-6	Date: (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 September 2004 (21.09.2004)

VIII-4-1-2-1	Name (LAST, First)	BODART, Vincent
VIII-4-1-2-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	TAVAUX, France
VIII-4-1-2-3	Mailing address:	4, Rue Rouget de Lisle F-39500 TAVAUX France
VIII-4-1-2-4	Citizenship:	BE
VIII-4-1-2-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/V. BODART/
VIII-4-1-2-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)
VIII-4-1-3-1	Name (LAST, First)	RIXENS, Bérengère
VIII-4-1-3-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	France
VIII-4-1-3-3	Mailing address:	290 rue des Eucalyptus F-34090 MONTPELLIER France
VIII-4-1-3-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-3-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/B. RIXENS/
VIII-4-1-3-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)

VIII-4-1-4-1	Name (LAST, First)	SEVERAC, Romain
VIII-4-1-4-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	France
VIII-4-1-4-3	Mailing address:	Résidence Ile Bleue bat. C 52 Route de la Valsière, 934 F-34790 GRABELS France
VIII-4-1-4-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-4-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/R. SEVERAC/
VIII-4-1-4-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)
VIII-4-1-5-1	Name (LAST, First)	HERVAUD, Yves
VIII-4-1-5-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	France
VIII-4-1-5-3	Mailing address:	174 avenue de Lodève F-34070 MONTPELLIER France
VIII-4-1-5-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-5-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/Y. HERVAUD/
VIII-4-1-5-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)

VIII-4-1-6-1	Name (LAST, First)	LACROIX-DESMAZES, Patrick
VIII-4-1-6-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	France
VIII-4-1-6-3	Mailing address:	Rue Comte Bernard, 8 F-34090 MONTPELLIER France
VIII-4-1-6-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-6-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/P. LACROIX-DESMAZES/
VIII-4-1-6-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)
VIII-4-1-7-1	Name (LAST, First)	BOUDEVIN, Bernard
VIII-4-1-7-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	France
VIII-4-1-7-3	Mailing address:	Les Terres Blanches 1, rue Anselme Mathieu F-34090 MONTPELLIER France
VIII-4-1-7-4	Citizenship:	FR
VIII-4-1-7-5	Inventor's Signature: (if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/B. BOUDEVIN/
VIII-4-1-7-6	Date (of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)	21 January 2005 (21.01.2005)